BEITRÄGE

ZUR KENNTNISS DES

ORTHO- UND PARA-AMIDOAETHYLBENZOLS.

(ORTHO- UND PARA-PHENAETHYLAMINS.)

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

HANS PAUCKSCH

AUS LANDSBERG A. D. W.

FREIBURG I. B.

LEHMANN'S UNIVERSITAETS-BUCHDRUCKEREI.

1886.

SEINEN ELTERN
IN
DANKBARER VEREHRUNG
GEWIDMET VOM
VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0032

Die organische Chemie ist zur speculativen Wissenschaft geworden durch die Synthese.

Vorher beschäftigte sie sich in der Hauptsache mit der Analyse und mit der Isolirung von Körpern aus theils natürlich vorkommenden Producten, theils auf empirischem Wege künstlich erzeugten Materialien.

Als Beispiele für letztere dürfte man den bei der Gährung sich bildenden Aethylalhohol, sowie den durch trockne Destillation der Steinkohle, des Holzes, der Braunkohle u. s. w. erzeugten Theer anführen.

Auf Grund der später durchgeführten Eintheilung der organischen Chemie in die aliphatische und die aromatische Reihe ergiebt sich die interessante Thatsache, dass man sich ursprünglich in der aliphatischen Reihe vorwiegend mit dem Studium der Aethylverbindungen, in der aromatischen Reihe dagegen mit demjenigen der Methylverbindungen befasst hat, wie eben die bezüglichen Verbindungen in den vorhandenen Rohproducten vorlagen.

Die immense Entwicklung der organischen Chemie während der letzten Jahrzehnte hat diesen Unterschied in der aliphatischen Reihe jetzt verwischt: wir kennen die Methylverbindungen derselben genau so gut, wie die Aethylverbindungen. In der aromatischen Chemie dagegen haben wir zur Zeit eine umfassende Kenntniss noch immer nur von den Methylverbindungen.

Die Gründe dafür sind rein practischer Natur. Es hat sich im Laufe der Zeit herausgestellt, dass nur die Methylverbindungen im Stande sind jene prachtvollen Farbstoffe zu erzeugen, die wir mit Recht bewundern, und so wandte sich das Interesse der Chemiker fast ausschliesslich den Methylverbindungen zu. Die Aethylverbindungen konnten unseren heutigen Chemikern mit ihrem manchmal zu sehr auf's Practische gerichteten Sinn naturgemäss die gleiche Anziehungskraft nicht gewähren, gleichwohl erscheint es als ein nothwendiges Postulat der Wissenschaft als solcher, nunmehr auch die Untersuchung dieser bislang so stiefmütterlich behandelten Körperklasse in Angriff zu nehmen, sei es auch nur, um damit zu einem vergleichsweisen Studium der Methyl- und Aethylverbindungen die Hand zu bieten.

Von diesem Gesichtspunkte aus bitte ich die nachfolgende Abhandlung aufzunehmen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann habe ich die Reactionsverhältnisse des Ortho- und Para-amidoaethylbenzols zu studiren unternommen, und ich beabsichtige im Folgenden die Dartsellungsweise einiger Abkömmlinge jener Basen zu besprechen.

Bevor dies jedoch geschieht, sei es mir gestattet, in kurzen Zügen über die bis jetzt bekannten Derivate des Aethylbenzols überhaupt zu berichten.

Das Aethylbenzol selbst wurde synthetisch auf mannigfache Weise gewonnen.

Nach Tollens und Fittig[1]) erhält man diesen Körper, indem man auf ein mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch von Bromaethyl und Brombenzol Natrium einwirken lässt, ebenso leicht bildet sich dasselbe auch nach Friedel und Crafts[2]) durch Erhitzen gleicher Molecüle Bromaethyl und Benzol unter Mitwirkung von Chlorzink resp. Aluminiumchlorid.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 131, 310.

[2]) Comtp. rend. 85, 74.

Während im ersteren Falle aus dem Bromaethyl und Brombenzol sämmtliches Brom an Natrium gebunden austritt, und zugleich die Verankerung der beiden freigewordenen Kohlenwasserstoffreste erfolgt, so ist im letzteren Falle die Vereinigung der beiden Radicale durch die unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids, resp. Chlorzinks erfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff bedingt.

Ferner entsteht das Aethylbenzol, wie Balsohn [1]) nachgewiesen hat, beim Einleiten von Aethylen in ein erwärmtes Gemenge von Benzol und Chloraluminium; es bildet sich ausserdem [2]) beim Erhitzen von Benzol mit Aethylaether und einem wasserentziehenden Mittel (Chlorzink) auf 180 °C., und schliesslich findet es sich unter den Producten der trockenen Destillation der Knochen [3]).

Das Aethylbenzol stellt eine bei 134 °C. siedende, aromatisch riechende Flüssigkeit dar, deren spec. Gew. bei $22^0 = 0.866$ ist.

Ich will an dieser Stelle gleich bemerken, dass das zu den Vorversuchen nöthige Aethylbenzol von mir nach der Fittig'schen Methode gewonnen war, später habe ich jedoch die grösseren zu meinen Versuchen nöthigen Quantitäten aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum (Berlin), woselbst es auf demselben Wege dargestellt wird, bezogen.

Verdünnte Salpetersäure, sowie Chromsäure oxydiren diesen Kohlenwasserstoff, wie Fittig und König [4]) gezeigt haben, nicht zu *α*-Toluylsäure, sondern zu Benzoësäure, indem die oxydirende Wirkung der Salpetersäure resp. Chromsäure sich bis auf das am Kern haftende Kohlenstoffatom erstreckt.

Die Einwirkung des Broms auf Aethylbenzol in der Kälte wurde von ebendenselben Forschern studirt. Der Körper zeigt in diesem Falle ein ganz analoges Verhalten, wie das ihm äusserst nahe verwandte Toluol, welcher Kohlenwasserstoff, jenachdem man Brom in der Kälte oder

---

[1]) Bl. 31, 540.
[2]) Balsohn, ibid. 32, 618.
[3]) Weidel und Ciamician, Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 70.
[4]) Ann. chem. pharm. 144, 280.

Wärme auf ihn einwirken lässt, im Kern oder in der Methylgruppe substituirte Bromproducte liefert.

Fügt man zu gut abgekühltem Aethylbenzol 1 Mol. Brom und lässt die Masse einige Tage stehen, so erhält man ein im Kern monobromirtes Aethylbenzol. Andrerseits entsteht nach Berthelot [1]) α-Phenylaethylbromid $C_6H_5CHBrCH_3$ beim Einleiten von Bromdampf in erwärmtes Aethylbenzol.

Das Monobromaethylbenzol ist eine bei 199° C. siedende wasserklare, aromatisch riechende Flüssigkeit vom sp. G. 1,34 bei 13°5 C., welche sich leicht in rauchender Salpetersäure löst und dadurch in eine dickflüssige, nicht krystallisirende Nitroverbindung umgewandelt wird.

α-Phenylaethylbromid spaltet sich beim Destilliren unter normalem Druck in Bromwasserstoff und Styrol, geht dagegen unter einem Druck von 500 mm. Bar. unzersetzt bei 148—152° C. über (Thorpe) [2]).

Ausführlichere Angaben über das Verhalten des Aethylbenzols gegen rauchende Salpetersäure finden wir in einer im Jahre 1870 in den Annalen erschienenen Arbeit von Beilstein und Kuhlberg [3]).

Die eigenthümliche Thatsache nämlich, dass bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Toluol zwei Nitroverbindungen, Ortho- und Para-nitrotoluol gebildet werden, veranlasste genannte Forscher vergleichende Versuche mit dem Aethylbenzol anzustellen, welche einen neuen Beleg für die nahe Verwandtschaft dieses Körpers mit dem Toluol lieferten.

Die beim Nitrirungsprocess auch hier gleichzeitig auftretenden beiden Nitroproducte, das von Beilstein und Kuhlberg sobenannte α- und β-Nitroaethylbenzol, wurden durch wiederholtes Fractioniren von einander getrennt, und die Siedetemperaturen derselben bei 245—246° C., beziehungsweise 227—228° C. gefunden. Beide Körper stellen gelbgefärbte

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 156. 206.
[2]) 7, 1871, 131.
[3]) Bl. 10. 343.

Flüssigkeiten dar. Das sp. G. des β-Nitroaethylbenzols ist bei einer Temperatur von $24^{0}5 = 1.126$, das der α-Verbindung bei $25^{0} = 1.12$.

α-Nitroaethylbenzol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Nitrodracylsäure, woraus sich die Parastellung der Nitrogruppe zur Aethylgruppe ergiebt.

β-Nitroaethylbenzol wird durch die nämlichen Oxydationsmittel verbrannt. Für die Orthostellung der beiden Seitengruppen zu einander wurde später von Suida und Phlohn[1]) der endgültige Beweis geführt durch die Ueberführung des aus dem β-Amidoaethylbenzol durch Behandeln mit salpetriger Säure gewonnenen Orthoaethylphenols in Orthooxybenzoësäure.

Durch Digeriren von Paranitroaethylbenzol mit rauchender Schwefelsäure bildet sich eine Paranitroaethylbenzolsulfosäure, welche ein in Nadeln krystallisirendes Baryumsalz liefert.

Die auf gleiche Weise aus dem Orthonitroaethylbenzol gewonnene Orthonitroaethylbenzolsulfosäure bildet, an Baryum gebunden, feine silberglänzende Krystallblättchen.

Die aus den beiden Nitroaethylbenzolen durch Reduction erhaltenen Basen, mithin das Ortho- und Para-amidoaethylbenzol, haben die beziehungsweisen Siedetemperaturen von 210—211°C. und 213—214° C. Die aus letzterer Base durch 8-stündiges Erhitzen mit Eisessig erhaltene Acetverbindung bildet feine Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 94° C. und siedet bei 315—317° C.

Die von der Ortho-verbindung derivirende Acetyl-verbindung besitzt den Siedepunkt 304—305° C. Ihr Schmelzpunkt ist nicht angegeben.

Ein Unterschied beider Acetverbindungen besteht noch in der ungleichen Löslichkeit in Wasser. Während das Acethyl-para-amidoaethylbenzol in kaltem sowie heissem Wasser ausserordentlich schwer löslich ist, löst sich die Ortho-verbindung darin verhältnissmässig leicht auf. Das salpetersaure Salz der

---

[1]) Mts. H. I., 175.

Orthobase stellt flache, unregelmässige, 6-seitige, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle dar.

Etwa 4 Jahre später wurde das Para-amidoaethylbenzol auf eine andere Weise von A. W. Hofmann[1]) durch Erhitzen des salzsauren Aethylanilins im geschlossenen Rohr auf 300—330°C. dargestellt, bei welcher Temperatur eine Verschiebung der in der Amidogruppe befindlichen Aethylgruppe an den Kern bewirkt wird.

Schliesslich bildet sich derselbe Körper nach G. Benz[2]) auch noch durch Erhitzen von Anilin mit Aethylalkohol unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel (Chlorzink).

Ueber im Kern hydroxylirte Derivate des Aethylbenzols liegen verschiedene Arbeiten vor.

Zuerst waren es Beilstein und Kuhlberg[3]), welche durch Zusammenschmelzen von Aethylbenzolsulfosaurem Kali mit Aetzkali ein bei 212—213° siedendes allmählich erstarrendes, und ferner gleichzeitig ein flüssiges, auch im Kältegemisch nicht erstarrendes, bei 212° siedendes Aethylphenol unbekannter Constitution erhielten.

Die erstere Verbindung schmilztb ei 47—48°C. und wird durch Behandeln mit Kohlensäure und Natrium in eine Säure von der Formel $C_9H_{10}O_3$ und dem Schmelzpunkt 118—120°C. übergeführt; das flüssige Aethylphenol liefert eine Säure gleicher Zusammensetzung mit etwas niedrigerem Schmelzpunkt. Die Säure aus dem festen Aethylphenol giebt in ihrer wässerigen Lösung mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction.

Fittig und Kiesov[4]), welche zu gleicher Zeit auf dem nämlichen Wege zu demselben Resultate gelangten, halten die Verschiedenheit dieser beiden Körper nicht für absolut nachgewiesen, da sie die Beobachtung machten, dass die feste Modification durch die geringsten Spuren Wasser sofort in den flüssigen Zustand übergeht.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. VII, 226.
2) ibid. XV, 1646.
3) Ann. Chem. Pharm. 156, 211.
4) Ann. Chem. Pharm. 156, 251.

In derselben Arbeit finden wir noch weitere Angaben über diesen Körper. So löst sich derselbe mit grösster Leichtigkeit in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Aethylphenolsulfosäure auf, deren Baryumsalz grosse treppenförmig nebeneinander gelagerte Krystalle darstellt. Concentrirte Salpetersäure führt dieses Phenol nicht in eine Nitroverbindung über, sondern oxydirt dasselbe in der Hauptsache zu Kohlensäure und Oxalsäure.

Bringt man festes Aethylphenol mit überschüssigem Brom in der Kälte zusammen und lässt das Gemisch ungefähr einen Tag stehen, so kann man aus dem Reactionsproduct einen halbflüssigen Körper isoliren, welcher, in wenig Alkohol gelöst, beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten der Lösung schöne, durchsichtige, bei 105—106 °C. schmelzende Prismen von Tetrabromaethylphenol liefert. Der Körper ist in Alkohol leicht, unlöslich in Wasser.

Ein Aethylphenol ebenfalls unbekannter Constitution wurde ferner im Jahre 73 von Otto Sigel[1]) gelegentlich seiner Untersuchung über das aetherische Oel der Wurzel von Arnica montana auf folgende Weise gewonnen.

Das aus sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Körpern bestehende Oel wurde mit alkoholischem Kali längere Zeit erhitzt, die sich abscheidende Harzmasse von der klaren alkalischen Lösung getrennt, und das hieraus auf Zusatz von Schwefelsäure sich abscheidende Oel fractionirt, wobei es sich ergab, dass der zwischen 224—225 °C. siedende Antheil nach der mit ihm vorgenommenen Elementaranalyse Zahlen lieferte, die auf ein Aethylphenol stimmten. Das sp. G. dieses Körpers ist bei 12 °C. = 1.015.

Ein Aethylphenol, in dem sich die Aethylgruppe zur Hydroxylgruppe in der Orthostellung befindet, wird uns in einer 6 Jahre später erschienenen Arbeit von Ciamician[2])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 170, 345.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XII, 1658.

beschrieben. Derselbe erhielt nämlich durch Destillation von Ammoniakgummiharz über Zinkstaub ein Gemenge sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Körper, aus denen er ganz in derselben Weise, in welcher Sigel sein Aethylphenol abschied, ein bei 222° C. siedendes Aethylphenol erhielt, das zur Feststellung seiner Constitution mit Kali geschmolzen, eine Säure lieferte, die alle Charakteristika der Salicylsäure an sich trug, mithin dieses Phenol als Orthoaethylphenol kennzeichnete.

Eine umfangreichere Arbeit über Orthoaethylphenol und einige seiner Derivate verdanken wir Suida und Phlohn[1]).

Diese Forscher benutzten als Ausgangsmaterial das Basengemenge, welches durch Reduction des bei der Nitrirung von Aethylbenzol gewonnenen Nitrogemisches entsteht, indem sie dasselbe dem Einfluss der salpetrigen Säure unterwarfen. Das so gewonnene Aethylphenol, welches zwischen 206—208° siedet, lieferte durch Zusammenschmelzen mit Kali ebenfalls Salicylsäure, erwies sich also ebenfalls als Orthoaethylphenol und beseitigte demnach jeden Zweifel über die Constitution des von Beilstein und Kuhlberg erhaltenen β-Amidoaethylbenzols. Der Körper ist eine schwach gelbgefärbte, stark lichtbrechende, sich an der Luft schnell bräunende, bei — 18° C. noch nicht fest werdende Flüssigkeit vom corrigirten Siedepunkt 210°. 78 C. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, deren Baryumsalz eine in schönen perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen krystallisirende Verbindung darstellt. Rauchende Salpetersäure wandelt das Phenol unter geeigneten Bedingungen in ein Binitroaethylphenol um.

Ausser diesen Phenolen sieht man noch das von Hlasiwetz[2]) aus der Phloretinsäure gewonnene Phlorol als ein Aethylphenol an.

Aethylbenzoësäuren sind bisher zwei dargestellt, nämlich Para- und Ortho-aethylbenzoësäure.

---

[1]) Mon. H. 1, 175.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 102, 166,

Die Paraverbindung wurde von Fittig und König [1]) durch gelinde Oxydation des Paradiaethylbenzols mit verdünnter Salpetersäure gewonnen; zu derselben Säure gelangten später auch Torpe und Kekule durch Einwirkung von Kohlensäure auf Parabromaethylbenzol in Gegenwart von Natrium. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 110—111° C.

Orthoaethylbenzoësäure erhielten S. Gabriel und A. Michael [2]) durch Reduction von Acetophenoncarbonsäure-mittelst Jodwasserstoff und Phosphor bei einer Temperatur von 180° C. — Ein geschwefelter Harnstoff des Paraamidoaethylbenzols, der Diparaphenaethylthioharnstoff, wurde vor zwei Jahren von Mainzer [3]) durch Erhitzen gleicher Molecüle Para-amidoaethylbenzol und Schwefelkohlenstoff erhalten. Das aus letzterem Körper durch Erhitzen mit Phosphorsäure gewonnene Senföl stellt eine wasserklare, bei 256° C. siedende Flüssigkeit dar.

Schliesslich sei noch einer kürzlich erschienenen Arbeit von Istrati [4]) Erwähnung gethan, welcher nach dem Verfahren von Balson [5]) durch Einleiten von trockenem Aethylengas in ein auf 100° erwärmtes Gemenge von Monochlorbenzol und Chloraluminium zu im Kern aethylirten Monochlorbenzolen gelangte. Es erstreckt sich hierbei die Aethylirung, falls das Einleiten von Aethylengas genügend lange fortgesetzt wird, schliesslich auf alle 5 restirenden Wasserstoffatome. Eine vollkommene Isolirung der verschiedenen hier gleichzeitig auftretenden Isomeren konnte zwar nicht erzielt, dagegen durch fractionirte Destillation eine Trennung der Monoaethyl Diaethyl-, Triaethyl-verbindungen und eine solche des Tetraethyl- und des Pentaethyl-chlorbenzols bewirkt werden.

---

[1]) ibid. 144, 285.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 1551.
[3]) ibid. XVI, 2020.
[4]) Ann. Chém. Phys. VI, 359—432.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. XII, 2093.

Nach dieser allgemeinen Einleitung gehe ich nun zu meinem eigentlichen Thema über und will zuerst die Methode etwas näher beschreiben, deren ich mich zur Reingewinnung des Ortho- und Para-amidoaethylbenzols bedient habe.

Die von G. Benz [1]) angegebene Darstellungsweise ermöglicht allerdings die Gewinnung einer dieser beiden Verbindungen, und zwar die des Paraamidoaethylbenzols; dieselbe erfordert jedoch, falls man das Erhitzen von Chlorzinkanilin und Aethylalkohol im geschlossenen Rohr nicht im grossen Maasstabe vorzunehmen in der Lage ist, ganz bedeutenden Zeitaufwand, und ebenso ist die A. W. Hofmann'sche [2]) Methode wohl vorzugsweise nur für industrielle Zwecke bestimmt, und lässt sich im Laboratorium, wo grosse hierzu geeignete Apparate nicht zur Verfügung stehen, zur Herstellung grösserer Mengen nicht eben leicht verwerthen.

Wenn es sich trotzdem darum handelt, grössere Quantitäten Ausgangsmaterial zu gewinnen, so ist der gewöhnliche Weg (Nitriren des Kohlenwasserstoffs und Amidiren des Nitroproductes), den auch Beilstein und Kuhlberg eingeschlagen haben, immer noch der beste.

Derselbe hat nur in diesem speciellen Falle den einen Nachtheil, dass eine scharfe Trennung der hierbei gleichzeitig auftretenden Para- und Ortho-verbindung von einander durch fractionirte Destillation infolge ihrer geringen Siedepunktsdifferenzen (Paranitroaethylbenzol 245—246°C., Ortho-nitroaethylbenzol 227—228°C.) mit Sicherheit wohl kaum zu bewerkstelligen ist, und dass daher die aus beiden Fractionen durch Reduction gewonnenen Basen bezüglich ihrer Einheitlichkeit nicht befriedigende Anhaltspunkte bieten.

Die folgende Methode, welche auf der ungleichen Löslichkeit der Acetylverbindungen in Wasser beruht, vermeidet diesen Uebelstand und gestattet die Reingewinnung beider Amidokörper auf verhältnissmässig einfache Weise.

---

[1]) vide pag. 10.
[2]) vide pag. 10.

Wie bereits oben kurz bemerkt, hatten die Arbeiten von Beilstein und Kuhlberg gezeigt, dass, während die Acetverbindung des Ortho-amidoaethylbenzols eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung darstellt, das Acetylpara--amidoaethylbenzol sich einmal durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und sodann die für den vorliegenden Fall vortheilhafte Eigenschaft besitzt, im Gegensatz zur Ortho-verbindung in kaltem sowie heissem Wasser ausserordentlich schwer löslich zu sein. Es lag daher wohl die Vermuthung nahe, dass sich auf Grund dieser Eigenschaftsunterschiede eine Trennung der Acethylverbindungen und somit auch der Basen, werde erzielen lassen.

Der Versuch hat die Erwartungen in vollkommenem Maasse bestätigt.

Was zunächst die Darstellung des Gemisches von Ortho- und Para-nitroaethylbenzol anbelangt, so verweise ich auf die Originalabhandlung von Beilstein und Kuhlberg, nur möchte ich derselben noch hinzufügen, dass die Entfernung der Salpetersäure aus den Nitroproducten am besten durch wiederholtes Waschen mit Wasser geschieht, da die schliessliche Anwendung von Ammoniakwasser, wie sie Beilstein und Kuhlberg empfehlen, immerhin den Verlust eines Theils der in Ammoniak nicht unerheblich löslichen Substanz nach sich zieht.

Das so gewonnene Nitrogemisch wird in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure amidirt. Die Reduction desselben geht mit ungefähr derselben Leichtigkeit, wie die des Nitrobenzols, von Statten.

Aus der Zinndoppelsalzlösung löst sich das Basengemenge am schnellsten und sichersten durch Uebersättigen der Salzlösung mit Natronlauge und Uebertreiben mit Wasserdämpfen erhalten.

Durch Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff gelangt man allerdings schliesslich auch zum Ziele; die Zeitverluste sind in diesem Falle jedoch so bedeutend, und das Auswaschen der schwer zu bewältigenden Mengen Schwefelzinn

bietet so erhebliche Schwierigkeiten dar, dass der erste Weg, falls man mit grösseren Mengen zu arbeiten hat, entschieden vorzuziehen ist.

Das Basengemenge wird nunmehr acetylirt, wobei es sich sehr empfiehlt, nicht Eisessig, sondern Essigsäureanhydrid zu verwenden, da durch das anhaltende Erhitzen der Basen mit Eisessig (8—12 Stunden lang) ein nicht unbeträchtlicher Theil der immerhin kostbaren Substanz verharzt.

Während aus der concentrirten Lösung der Acetverbindungen in Wasser sich zuerst die Para-verbindung in kleinen glänzenden Blättchen ausscheidet, verbleibt in der Mutterlauge die viel leichter lösliche Ortho-verbindung, die man durch weiteres Einengen der Flüssigkeit erhält.

Diese letzte Operation, also die eigentliche Trennung der Acetverbindungen von einander wird am zweckmässigsten in der folgenden Weise ausgeführt.

Das durch Destillation von den bei der Acetylirung sich nebenher bildenden essigsauren Salzen befreite Gemenge der Acetylverbindungen, das eine honiggelbe, nur langsam erstarrende Masse darstellt, übergiesst man in einem geräumigen Kolben mit einer grossen Quantität Wassers und leitet durch die Mischung einen Dampfstrom, bis die Flüssigkeit sich milchig zu trüben beginnt. Man unterbricht nunmehr das Einleiten des Wasserdampfes, lässt die noch ungelöste Acetverbindung sich am Boden des Kolbens ansammeln und giesst die darüberstehende Flüssigkeit, welche eine concentrirte Lösung der Acetverbindungen bildet, ab.

Es scheidet sich hieraus die Para-verbindung in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Da die zuerst gewonnenen Lösungen naturgemäss reich an der leicht lösslichen Orthoverbindung sind und verhältnissmässig wenig von der schwerlösslichen Para-verbindung enthalten, so sind gewöhnlich den drei ersten Krystallisationen der Para-verbindung Spuren von von Acetyl-ortho-amidoaethylbenzol beigemengt, wesshalb es sich empfiehlt, diese Krystalle für sich zu sammeln, dieselben

noch einmal und zwar in Alkohol zu lösen und hierauf mit Wasser zu fällen.

Die nun folgenden Lösungen liefern sofort reine Paraverbindung. Beilstein und Kuhlberg geben in ihrer Arbeit an, dass dieser letztere Körper in feinen Nadeln krystallisirt, die sich zuweilen zu glänzenden Blättchen vereinigen; ich habe die erstere Krystallform bei dem Acetyl-para-amidoaethylbenzol nie beobachten können, sondern stets und unter jeder Bedingung aus den verschiedenst concentrirten Lösungen nur Blättchen erhalten.

Die im Kolben zurückbleibende noch ungelöste Acetverbindung behandelt man von Neuem auf gleiche Weise so lange, bis alle Zersetzungsproducte, deren Bildung sich auch bei dem Acetyliren mit Essigsäureanhydrid nicht ganz vermeiden lässt, und welche durch den durchströmenden Wasserdampf vollständig verharzt werden, in Form einer schwarzbraunen Materie zurückgeblieben sind.

Aus den vereinigten, möglichst concentrirten Mutterlaugen von der Darstellung der Para-acetverbindung krystallisirt nach längerem Stehen das Acetyl-ortho-amidoaethylbenzol zuerst in schmutziggelbgefärbten, filzartigen Nadeln aus, und kann durch 3—4maliges Umkrystallisiren in feinen, blendendweissen Nädelchen erhalten werden.

Ueber den Schmelzpunkt dieser Verbindung machen Beilstein und Kuhlberg keine Angaben; derselbe wurde zwischen 110—112 °C. gefunden.

Die Trennung der Acetylverbindungen auf diesem Wege ist fast quantitativ. Die Verseifung derselben geht vermittelst kochender, rauchender Salzsäure mit grösster Leichtigkeit vor sich.

Das salzsaure Salz der Para-base scheidet sich aus seiner mit Salzsäuregas gesättigten, concentrirten Lösung in grossen Tafeln ab, während das salzsaure Ortho-amidoaethylbenzol in blendend weissen Nadeln anschiesst.

Die aus den salzsauren Salzen durch Uebersättigen derselben mit Natronlauge gewonnenen Basen, welche durch einmaliges

Destilliren über Aetzkali von der ihnen anhaftenden Feuchtigkeit befreit werden, stellen nunmehr wasserklare, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, die erst nach einiger Zeit nachdunkeln.

Der Geruch dieser Körper erinnert lebhaft an den des Orthotoluidins.

Mit Arsensäure resp. Quecksilberchlorid erhitzt, liefert die Para-base, wie bereits A. W. Hofmann constatirte, nicht die geringsten Spuren eines Farbstoffes, während das Ortho-amidoaethylbenzol mit denselben Reagentien behandelt eine schmutzig violette Färbung zeigt.

Ein charakteristischer Unterschied beider Verbindungen wurde noch in der Thatsache gefunden, dass das Para-amido-aethylbenzol zwischen — 8 ° C. und — 10 ° C. zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt, während das Ortho-amidoaethylbenzol innerhalb derselben Grade nicht fest wird. Der Schmelzpunkt der ersteren Verbindung liegt bei — 5 ° C.

Dass sich auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens der Basen in der Kälte eine oberflächliche Trennung derselben schon mit einer der A. W. Hofmann'schen Benzolpumpe ähnlichen Saugevorrichtung bewerkstelligen lässt, konnte zwar nicht versucht werden, scheint jedoch hiernach kaum zweifelhaft.

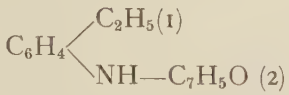
Die Basen schliessen sich somit, abgesehen von ihrer chemischen Constitution, auch noch durch diese Erscheinung eng an die Toluidine an.

Während das Paratoluidin bei gewöhnlicher Temperatur fest, das Orthotoluidin flüssig ist, tritt dieser Unterschied im Aggregatzustand für die beiden Amido-aethylbenzole erst bei einer Temperatur von — 10° C. hervor.

Auch mit Hülfe der Benzoylverbindungen wurde eine Trennung der Basen versucht. Jene erwiesen sich jedoch nicht als geeignet, da ihre Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Lösungsmitteln nahezu die gleichen sind.

Das

BENZOYL-ORTHO-AMIDOAETHYLBENZOL:



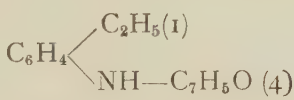
lässt sich leicht erhalten durch Erhitzen der Base mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Die Reaction ist als vollendet anzusehen, sobald keine Salzsäure mehr entweicht. Durch Aufnehmen des so erhaltenen dunkelgelb gefärbten Rohproductes mit verdünntem Alkohol und durch noch zwei- bis dreimaliges Lösen des zuerst in undeutlichen Krystallen sich abscheidenden Körpers erhält man schliesslich eine in kleinen, glänzenden Blättchen krystallisirende, bei 147° C. schmelzende Materie, welche durch eine Kohlenstoff- und Wasserstoff-bestimmung als die obengenannte Verbindung charakterisirt wurde.

0,171 grm. Substanz lieferten
0,498 grm. Kohlensäure und
0,1054 grm. Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:			Gefunden:
C_{15}	180	80,00%	79,53%
H_{15}	15	6,66 „	6,84 „
N	14	6,22 „	
O	16	7,11 „	
	225	100,00.	

Das auf gleiche Weise erhaltene

BENZOYL-PARA-AMIDOAETHYLBENZOL:



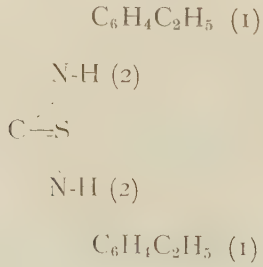
krystallisirt in breiten, langen Nadeln, schmilzt constant bei 151 °C. und ist in Alkohol weniger löslich, wie die Orthoverbindung. Durch 2—3maliges Umkrystallisiren ist der Körper rein zu erhalten. Die Ausbeute an reiner Verbindung ist fast theoretisch.

Eine Elementaranalyse lieferte die obiger Formel entsprechenden Werthe:

0,1944 grm. Substanz ergaben
0,5714 grm. Kohlensäure und
0,1226 grm. Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:			Gefunden:
C_{15}	180	80,00%	80,14 %
H_{15}	15	6,66 „	6,89 „
N	14	6,22 „	
O	16	7,11 „	
	225	99,99.	

DIORTHO-PHENAETHYL-THIOHARNSTOFF,



Dieser Körper kann leicht mittelst der bekannten Reaction durch 24stündiges Erhitzen gleicher Molecüle Base und Schwefelkohlenstoff unter Zusatz einer geringen Menge Aetzkalis gewonnen werden. Wendet man einen Ueberschuss

von Schwefelkohlenstoff an, so ist das Endprodukt der Reaction Senföl (neben Spuren von Harnstoff), während bei der Einwirkung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf Para-amidoaethylbenzol unter jeder Bedingung in der Hauptsache Harnstoff resultirt. — Diese Senfölbildung lässt sich jedenfalls so erklären, dass entweder 1 Mol. Base mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff sich in 1 Mol. Senföl und 1 Mol. Schwefelwasserstoff nach der Gleichung

$$C_6H_4 \,.\, C_2H_5NH_2 + CS_2 = CS : N \,.\, C_6H_4C_2H_5 + H_2S$$

umsetzen, oder aber es wäre auch der Fall denkbar, dass in erster Linie Harnstoff gebildet wird, und dass dieser unter der erneuten Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs in 2 Mol. Senföl und 1 Mol. Schwefelwasserstoff zerfällt.

$$CS\!<\!\begin{matrix}NHC_6H_4\,.\,C_2H_5\\NHC_6H_4\,.\,C_2H_5\end{matrix} + CS_2 = 2CS : N \,.\, C_6H_4C_2H_5 + H_2S.$$

Dieser Fall der Senfölbildung bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf aromatische Amine ist übrigens nicht einzig dastehend. Derselbe wurde beispielsweise seiner Zeit von Eisenberg [1]) anlässlich der Bereitung des Dimesitylthioharnstoffs beobachtet, und bei dieser Gelegenheit konnte gleichzeitig constatirt werden, dass auch Anilin, Toluidin und Xylidin in mehr oder weniger hervorragendem Maasse beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff die entsprechenden Senföle liefern.

So wurden aus den drei obengenannten Basen bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dieselben beziehungsweise 20, 15 und 30 % an Senföl gewonnen.

Das neuerdings von A. W. Hofmann untersuchte Tetramethylanilin lieferte unter denselben Bedingungen nur Senföl.

Erhitzt man also gleiche Molecüle Ortho-amidoæthylbenzol und Schwefelkohlenstoff, so erhält man wie gesagt den oben erwähnten Harnstoff. Derselbe kann aus Alkohol umkry-

[1]) Ber. der deut. chem. Ges. XV. 1012.

stallisirt werden und scheidet sich aus seiner heissgesättigten Lösung in blendend weissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 141—142° C. gefunden wurde.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoff-bestimmung des bei 100° C. getrockneten Körpers führte zu den erwarteten Zahlen.

0,2338 grm. Substanz lieferten
0,6148 grm. Kohlensäure und
0,1556 grm. Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2S$:			Gefunden:
C_{17}	204	71,83%	71,71 %
H_{20}	20	7,04 „	7,35 „
N_2	28	9,86 „	
S	32	11,27 „	
	284	100,00	

ORTHO-PHENAETHYL-SENFÖL:

$$CS:N.C_6H_4.C_2H_5$$

lässt sich entweder auf dem eben angedeuteten Wege erhalten, oder man wählt dazu als Ausgangsmaterial den soeben beschriebenen Diorthophenæthylthioharnstoff, welcher sich mittelst siedender Phosphorsäure-Lösung in phosphorsaure Base und Senföl spaltet. Nur muss man bei seiner Bereitung dieselbe Vorsichtsmassregel beobachten, die Mainzer bei der Darstellung des Para-phenaethylsenföls in Anwendung gebracht hat, nämlich die, dass man vor dem Uebertreiben des Oeles mit Wasserdämpfen nicht mit Wasser, sondern mit Salzsäure verdünnt, da sich sonst leicht ein Theil des phosphorsauren Salzes unter Abspaltung von Base zersetzt, und diese alsdann im Destillat die Rückbildung von Harnstoff bewirkt. Hat man dies ausser Acht gelassen, so kann man das Senföl von dem ihm beigemengten Harnstoff auch noch dadurch

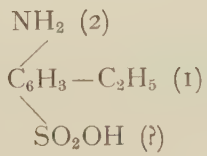
befreien, dass man dasselbe längere Zeit stehen lässt, wodurch eine vollständige Abscheidung des Harnstoffs herbeigeführt wird.

Die von Mainzer beobachtete Erscheinung, dass trotz Anwendung von Salzsäure noch Krystalle von Harnstoff im Destillat auftreten, habe ich im vorliegenden Falle nicht constatstiren können. — Der so gewonnene und durch längeres Stehenlassen über Schwefelsäure im Vacuum von Feuchtigkeit befreite Körper stellt eine wasserklare, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche den charakteristischen Geruch der Senföle nur noch in sehr mässigem Grade besitzt, und nnter partieller Zersetzung bei 240—245° C. siedet.

Elementaranalyse:
0,266 grm. Substanz lieferten
0,644 grm. Kohlensäure und
0,137 grm. Wasser.

Berechnet für C_9H_9NS:			Gefunden:
C_9	108	66,26%	66,17%
H_9	9	5,52 „	5,56 „
N	14	8,59 „	
S	32	19,63 „	
	163	100,00	

ORTHO-AMIDOAETHYLBENZOL-SULFONSÄURE:



Concentrirte Schwefelsäure und Acetylortho-amidoaethylbenzol reagiren in der Hitze aufeinander unter Bildung einer Sulfonsäure.

Es wurden 5 grm. Acetverbindung in einem Kolben mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure übergossen, und die Masse kurze Zeit auf dem Sandbade erhitzt. Sobald eine herausgenommene Probe durch Alkali nicht mehr gefällt wird (unangegriffenes schwefelsaures Salz), lässt man erkalten, und versetzt die Flüssigkeit unter Abkühlen mit etwa $^2/_3$ ihres Volumens Wasser. Die ganze Masse erstarrt alsbald zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser von anhaftender Schwefelsäure befreit, sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt.

Der Körper stellt so gereinigt blendend weisse Krystallnadeln dar. Dieselben wurden bei 100° C. getrocknet der Analyse unterworfen, welche ergab, dass eine Säure von der Formel $C_8H_{11}NSO_3$ vorlag.

0,2798 grm. Substanz lieferten
0,49 grm. Kohlensäure und
0,1452 grm. Wasser.

Berechnet für $C_8H_{11}NSO_3$:			Gefunden:
C_8	96	47,76%	47,75%
H_{11}	11	5,47 „	5,75 „
N	14	6,97 „	
S	32	15,92 „	
O_3	48	23,88 „	
	201	100,00	

Die Salze der Säure bieten wenig Charakteristisches. Einzig dem Baryumsalz kommt eine besondere Krystallisationsfähigkeit zu. Dampft man eine wässerige Lösung dieses Salzes bis zur Syrupsconsistenz ein und versetzt dieselbe mit etwa dem 4fachen Volumen Alkohol, so erhält man schöne, bisweilen zolllange, schwach durchsichtige Spiesse,

die durch Liegen an der Luft verwittern und unter der Luftpumpe schnell ihr Krystallwasser verlieren.

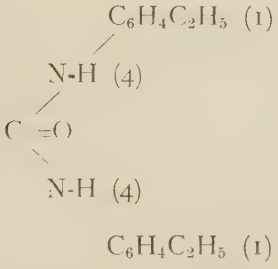
Der durch die Einwirkung von Kaliumnitrit auf ein Gemisch der Sulfonsäure mit Dimethylanilin resultirende Farbstoff bildet feine, schwer von der Mutterlauge zu trennende Krystallflitter von dunkelorangegelber Nuance. Auf Zusatz von Salzsäure färbt sich eine Lösung desselben unter Abspaltung der Säure purpurviolett.

Der entsprechende diaethylirte Farbstoff scheidet sich zuerst ölig ab und erstarrt allmählich zu einer amorphen Masse.

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Acetylpara-amidoaethylbenzol konnte die Bildung einer Sulfonsäure nicht constatirt werden.

Mit der grössten Leichtigkeit vollzieht sich die Bildung von

DIPARA-PHENAETHYL-HARNSTOFF:



bei der Einwirkung von Phosgen auf Para-amidoaethylbenzol.

Man führt die Operation in der Weise aus, dass man die Base mit einem Ueberschuss einer Lösung von Phosgen in Benzol übergiesst, die einen Krystallbrei darstellende, graugelbgefärbte Reactionsmasse zur Entfernung des Benzols sowie des überschüssigen Phosgens einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und das so gewonnene Rohproduct

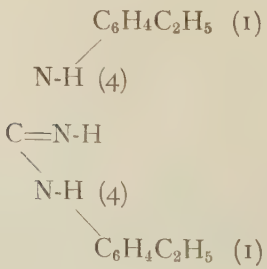
von der sich gleichzeitig bildenden salzsauren Base durch Auswaschen mit Wasser befreit. Die auf solche Weise erhaltene feste Krystallmasse wird nunmehr in Alkohol gelöst, und die beim Erkalten der Flüssigkeit sich abscheidenden Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Der neue Körper krystallisirt in schönen, durchsichtigen (aus verdünnteren Lösungen) bisweilen zolllangen, breiten Nadeln, welche bei 217°C. schmelzen.

0,2012 grm. Substanz lieferten
0,56 grm. Kohlensäure und
0,14 grm. Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$:			Gefunden:
C_{17}	204	76,12%	75,90%
H_{20}	20	7,46 „	7,70 „
N_2	28	10,44 „	
O	16	5,97 „	
	268	99,99	

DIPARA-PHENAETHYL-GUANIDIN:



Dieser Körper wird leicht erhalten, wenn man Diparaphenaethylthioharnstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung unter Zusatz eines grossen Ueberschusses von Bleioxyd

auf dem Wasserbade solange digerirt, bis eine vom gebildeten Schwefelblei abfiltrirte Probe auf frisches Bleioxyd keine Einwirkung mehr zeigt. Die Entschwefelung ist alsdann als vollendet anzusehen. Man filtrirt ab, dampft das Filtrat bis auf ein kleines Volumen ein und krystallisirt die sich abscheidenden Blättchen aus verdünntem Alkohol um, bis dieselben den Schmelzpunkt 137—138° C. zeigen. Der Körper bildet so dargestellt, grosse, schwach durchsichtige Tafeln, die sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen. In Wasser ist der Körper unlöslich.

Die Substanz ist nach der mit ihr vorgenommenen Elementaranalyse nach der vorausgestellten Formel zusammengesetzt.

0,198 grm. des bei 100° C. getrockneten Körpers lieferten
0,554 grm. Kohlensäure und
0,142 grm. Wasser.

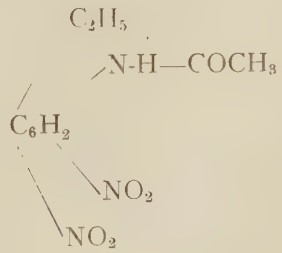
Berechnet für $C_{17}H_{21}N_3$:			Gefunden:
C_{17}	204	76,40%	76,26%
H_{21}	21	7,87 „	7,98 „
N_3	42	15,73 „	
	267	100,00	

Dieses Guanidin ist eine einsäurige Base; es löst sich mit ziemlicher Leichtigkeit in conc. Salzsäuse in der Wärme auf, und diese Lösung scheidet auf Zusatz von Platinchlorid das Platinsalz zunächst als öligen Niederschlag aus. Derselbe erstarrt alsbald und wird aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt in schönen, gelben, glänzenden Blättchen gewonnen.

Platinbestimmung:

Berechnet für $C_{34}H_{44}N_6PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	20,82%	20,79%.

DINITRO-ACETYLPARA-AMIDOAETHYLBENZOL.



In der Erwartung einen mononitrirten Körper zu erhalten, wurde das Acetylpara-amidoaethylbenzol in bis auf —12° abgekühlte Salpetertäure vom Sp. G. 1,45 eingetragen, die so erhaltene tiefrothbraune Flüssigkeit in Wasser von 0° C. gegossen, und die sofort in hellgelben Flocken sich abscheidende Nitroverbindung nach vollständiger Befreiung von anhaftender Salpetersäure in siedendem Alkohol gelöst. Durch 2—3maliges Umkrystallisiren erhielt ich daraus einen schwach gelb gefärbten, in kreuzförmig gelagerten Nadeln krystallisirenden Körper, der den constanten Schmelzpunkt von 180—182° C. zeigte.

Durch eine Kohlenstoff- und Wasserstoff-bestimmung wurde jedoch constatirt, dass hier nicht die gehoffte Verbindung, sondern das obengenannte Disubstitutionsproduct vorlag.

Durch die Analyse wurden die folgenden Zahlen gefunden:

0,2054 grm. Substanz lieferten
0,3568 grm. Kohlensäure und
0,0906 grm. Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_5$:			Gefunden:
C_{10}	120	47,43%	47,37%
H_{11}	11	4,34 „	4,89 „
N_3	42	16,60 „	
O_5	80	31,62 „	
	253	99,99	

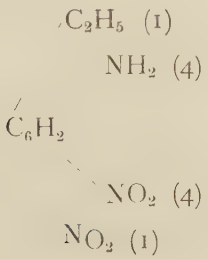
Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Das Eintragen des Acetylpara-amidoaethylbenzols in die Salpetersäure muss äusserst vorsichtig geschehen, da andernfalls das Reactionsprodukt unter Umständen derart verharzt, dass das Umkrystallisiren aus Alkohol nur mit grossen Verlusten bewirkt werden kann. Bei vorsichtigem Operiren ist die Ausbeute an reiner Dinitroacetverbindung fast die von der Theorie verlangte.

Reductionsversuche, welche mit diesem Körper vorgenommen wurden, und die eventuell Aufschluss über die Stellung einer Nitrogruppe zur Amidogruppe hätten geben können, haben nicht den gewünschten Erfolg gehabt, da der reducirte Körper, dessen Chlorhydrat aus der salzsauren Lösung durch Eindampfen derselben auch in einer Wasserstoffatmosphäre nur als schmieriges Product erhalten werden konnte, weder in Verbindung mit irgend einer anderen Säure, noch auch in Form des Platinsalzes ein irgendwie für die Analyse geeignetes Praeparat darstellte. Von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes musste deshalb Abstand genommen werden.

Mit concentrirter Salzsäure kurze Zeit erhitzt, spaltet sich das Dinitroacetylpara-amidoaethylbenzol in Essigsäure und freies

DINITRO-PARA-AMIDOAETHYLBENZOL,



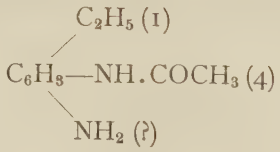
welche Base, durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen indifferent geworden ist und also keine Salze mehr liefert.

Dieselbe ist in Benzol und Chloroform leicht löslich, weniger in Alkohol und Aether. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Körper rein darzustellen. Auf diese Weise wurde er in auffallend schönen dunkelorangegelben Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 134° C. Eine Verbrennung des bei Wasserbadtemperatur getrockneten Körpers führte zu dem erwarteten Resultat. Es wurden die folgenden Zahlen gefunden.

0,2224 grm. Substanz lieferten
0,3728 grm. Kohlensäure und
0,0928 grm. Wasser.

Ber. für $C_8H_9N_3O_4$			Gefunden
C_8	96	45.50%	45.71%
H_9	9	4.26 „	4.63 „
N_3	42	19.90 „	
O_4	64	30.33 „	
	211	99.99	

MONONITRO-ACETYLPARA-AMIDOAETHYLBENZOL:



Ordnet man den Versuch in der Weise an, dass man rauchende Salpetersäure in eine stark abgekühlte Lösung der Acetverbindung in Eisessig langsam eintropfen lässt, so bildet sich eine Mononitroacetverbindung.

Die Reindarstellung dieses Körpers ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Der folgende Weg erwies sich schliesslich als der beste und der die meiste Ausbeute an reiner Verbindung liefernde. Das aus der salpetersauren Lösung durch Fällen mit Wasser gewonnene halbfeste Rohproduct wird durch wiederholtes Kneten mit Wasser von Säure und durch Pressen zwischen Fliesspapier von Feuchtigkeit und halbfesten Nebenproducten befreit, darauf im Kolben mit einer grossen Menge Ligroins übergossen und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist.

Aus dieser Lösung scheiden sich nunmehr beim allmählichen Verdunsten des Ligroins gelbliche, lange, glänzende, spiessige Krystalle ab, welche gesammelt und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt werden können. Auf diese Weise erhält man den Körper in citronengelben, langen, seidenglänzenden Nadeln, die sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol lösen und den constanten Schmelzpunkt 45—47° C. zeigen.

Zur Entfernung des hartnäckig anhaftenden Ligroins längere Zeit bei 100° C. schmelzend erhalten, gab die Verbindung bei der Verbrennung folgende Zahlen:

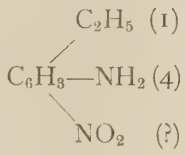
0,2609 Substanz lieferten
0,545 grm. Kohlensäuse und
0,140 grm. Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_3$:			Gefunden:
C_{10}	120	57,69%	57,15%
H_{12}	12	5,77 „	5,96 „
N_2	28	13,46 „	
O_3	48	23,08 „	
	208	100,00	

Trotz mehrerer mit der grössten Vorsicht angestellter Versuche wurde doch nie mehr als 5% der von der Theorie

verlangten Ausbeute erzielt, und es konnte daher an eine weitere Untersuchung dieses Körpers nicht gedacht werden.

MONONITRO-PARA-AMIDOAETHYLBENZOL:



Entgegengesetzt dem Verhalten der aus der Dinitroacetverbindung dargestellten Base zeigt das aus der Mononitroverbindung durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure erhaltene Mononitro-para-amidoaethylbenzol noch die ausgesprochene Neigung Salze zu bilden, die jedoch leicht schon durch Wasser wieder in Säure und die in mikroskopisch kleinen, gelbrothen Krystallen sich abscheidende Base gespalten werden.

Dieselbe ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich, schwieriger in Ligroin, aus dem sie sich am besten umkrystallisiren lässt. Eine concentrirte Lösung dieses Körpers setzt nach längerem Stehen kleine gelbrothe Prismen ab, die nach 2—3maligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 45—47° C. zeigen. Zur Feststellung des Schmelzpunktes empfiehlt es sich, eine kleine Probe der Substanz vorerst bei 100° C. zu schmelzen, und den wieder erstarrten und pulverisirten Körper nunmehr der Schmelzprobe zu unterwerfen. Im andern Falle giebt das auch im luftverdünnten Raume von der Substanz nur schwer zu entfernende Ligroin zu Irrthümern Veranlassung.

In ganz derselben Weise wurde auch bei der Dinitrobase zur Feststellung des Schmelzpunktes verfahren.

Die Analyse ergab, dass die Verbindung nach der oben angeführten Formel zusammengesetzt ist.

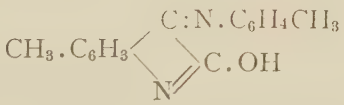
0,196 grm. Substanz lieferten
0,419 grm. Kohlensäure und
0,114 grm. Wasser.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$:			Gefunden:
C_8	96	57,77%	58,20%
H_{10}	10	6,02 „	6,45 „
N_2	28	16,87 „	
O_2	32	18,67 „	
	166	99,99	

Einwirkung von Dichloressigsäure auf Para-amidoaethylbenzol.

Unlängst studirte P. J. Meyer[1]) das Verhalten von Dichloressigsäure auf aromatische Amine und fand dabei, während bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Orthotoluidin Diorthotoluylamidoessigsäure resultirte, die ganz unerwartete Thatsache, dass dieselbe Reaction auf Paratoluidin angewendet nicht zur entsprechenden Diamidosäure, sondern zu einem substituirten Imesatin, zu

Para-Toluyl-para-Methylimesatin:



führte.

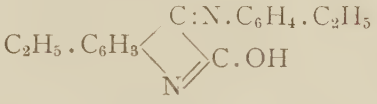
Da mir gerade die Para-verbindung des Amidoæthylbenzols zur Verfügung stand, so erschien es nicht uninteressant, die angedeutete Reaction mit dieser Base vorzunehmen, und in der That bin ich dabei unter Innehaltung des von P. J. Meyer angegebenen Weges in der Hauptsache zu ganz analogen Resultaten gelangt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 2261.

1 Mol. Dichloressigsäure wurde mit 4 Mol. Para-amidoæthylbenzol in alkoholischer Lösung (die angewandte Alkoholmenge betrug im vorliegenden Falle etwa das dreifache Gewicht von Dichloressigsäure und Base) auf dem Wasserbade etwa 8—10 Stunden lang, anfangs mit aufsteigendem Luftkühler, später im offenen Kolben erhitzt, bis die zähflüssig gewordene Masse eine tiefrothbraune Färbung angenommen hatte. Darauf wurde zur Entfernung des salzsauren Para-amidoæthylbenzols mit Wasser so lange ausgekocht, bis Silbernitrat das Waschwasser nicht mehr trübte, und endlich das so gewonnene, zu einem ziemlich festen Kuchen gestehende Rohproduct nunmehr in heissem Alkohol gelöst. Nach Tagelangemstehenlassen der alkoholischen Lösung an der Luft in einer flachen Schale erhält man undeutliche, bisweilen schön ausgebildete Krystalle von rothgelber Farbe, die aus Alkohol umkrystallisirt den aus Paratoluidin gewonnenen goldgelben Blättchen ausserordentlich ähnlich sehen.

Die Frage, ob der neu erhaltene Körper wirklich als das

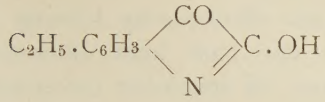
Para- Phenaethyl-para-aethylimesatin:



anzusprechen sei, konnte jedoch durch eine Elementaranalyse direct nicht entschieden werden, da, wie später gefunden wurde, neben dem Imesatin unter noch nicht ermittelten Umständen gleichzeitig ein farbloser, in Alkohol löslicher, in Wasser und kochender Salzsäure unlöslicher, bei etwa 220—225° C. sublimirender Körper gebildet wird, der sich von ersterem durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht trennen liess.

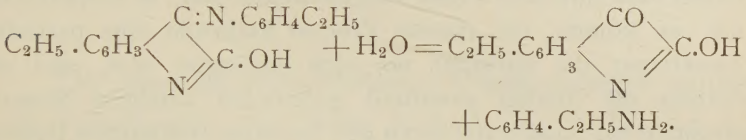
Dagegen konnte der Beweis dafür, dass die Bildung von Imesatin thatsächlich stattgefunden hatte, durch die Ueberführung desselben in

PARA-AETHYLISATIN.



geliefert werden.

Erhitzt man das Imesatin kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure, so löst sich dasselbe nach der Gleichung



unter Bildung von Para-Aethylisatin auf, während der vorhin erwähnte farblose Körper unzersetzt zurückbleibt. Aus dem Filtrat krystallisirt nach Zusatz von Ammoniak bis zur Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure das Para-Aethylisatin in prachtvollen, langen, rothen Nadeln aus, die aus Wasser öfters umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 137°C. zeigen.

Die von P. J. Meyer bei der Bildung von Para-Methylisatin beobachtete, vorübergehende Braunfärbung der Masse tritt auch hier ganz ebenso auf, und scheint mit dem Wiederverschwinden die Isatinbildung vollendet zu sein.

Elementaranalyse: 0,106 grm. Substanz lieferten
0,266 grm. Kohlensäure und
0,0526 grm. Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$:			Gefunden:
C_{10}	120	68,57%	68,44%
H_9	9	5,14 „	5,47 „
N	14	8,00 „	
O_2	32	18,29 „	
	175	100,00	

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass die Versuchsbedingnngen in vorliegendem Fall so wenig sicher erkannt werden konnten, dass es mir bei sechs angestellten Versuchen nur in zwei Fällen gelang, das fragliche Imesatin

zu erhalten. In den übrigen Versuchen konnte trotz mancher Vorsichtsmassregel nur eine schmierige, rothbraune Masse erzielt werden, deren alkoholische Lösung auch nach sehr langem Stehen an der Luft kein Imesatin absetzte. Es schied sich hier stets in scheinbar unveränderter Form das oben erwähnte rothbraune Harz aus, aus welchem in keiner Weise Imesatinkrystalle zu erhalten waren.

Da das Auskochen des Rohmaterials mit Wasser bisher immer über directem Feuer vorgenommen war, so vermuthete ich, es könnte bei diesem Process vielleicht eine partielle Zersetzung der Substanz vor sich gegangen sein, und es dürften die hierbei eventuell gebildeten harzigen Nebenpropucte das Auskrystallisiren des Imesatins verhindert haben.

Daher wurde nunmehr das Auswaschen des salzsauren Salzes aus der Reactionsmasse durch Digeriren derselben mit Wasser auf dem Wasserbade vorgenommen. Da jedoch auch hier der Ausfall der Experimentes genau derselbe war, so scheint daraus wenigstens so viel hervorzugehen, dass das Gelingen desselben wohl wesentlich von der Zeitdauer abhängt, während welcher die Einwirkung der Dichloressigsäure auf die Base stattfindet.

In wie weit diese meine Vermuthungen zutreffen, konnte leider nicht entschieden werden, da nunmehr wegen Mangels an Material von einer weiteren Verfolgung dieses interessanten Gegenstandes Abstand genommen werden musste.

Ich will schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass in einem Falle ausser dem oben angeführten farblosen Körper noch eine in mikroskopisch kleinen, gelben, glänzenden Blättchen krystallisirende Materie gefunden wurde, so dass aus alledem geschlossen werden kann, dass der ganze Process hier bei weitem complicirter zu verlaufen scheint, wesshalb die P. J. Meyer'sche Reaction auf das Para-amidoaethylbenzol angewendet, wohl verdient, einem erneuten, eingehenden Studium unterzogen zu werden.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann im ersten chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt.

Ich kann es mir nicht versagen, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die unausgesetzte Anregung und Unterstützung und das ausserordentliche Wohlwollen, welches er mir während meiner Berliner Studienzeit hat zu Theil werden lassen, meinen aufrichtigsten, wärmsten Dank auszusprechen.